

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-127912

(43)Date of publication of application : 10.05.1994

(51)Int.Cl.

C01B 31/12

B01J 20/20

(21)Application number : 04-277381

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 15.10.1992

(72)Inventor : YOSHINO YOSHIO

MATSUMOTO MITSUFUMI

(54) PRODUCTION OF CHEMICAL REACTIVATION ACTIVE CARBON

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce chemical reactivation active carbon with good yield excelling in adsorptive performance for gasoline, organic solvent, etc., in gas phase.

CONSTITUTION: In a method wherein a woody raw material is impregnated and kneaded with a chemical reactivation agent at a temperature of from room temperature to 200°C and then after the impregnated material is granulated as necessary, the granulated material is heated and roasted at 500-700°C to produce active carbon, the oxygen concentration in atmospheric gas at the time of roasting at 200-400°C is made to ≥5vol.% and the oxygen concentration in an atmosphere at the time of roasting at >400°C is adjusted to <5vol.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3282238

[Date of registration] 01.03.2002

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-127912

(43)公開日 平成6年(1994)5月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/12				
B 0 1 J 20/20	A	7202-4G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-277381	(71)出願人	000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成4年(1992)10月15日	(72)発明者	吉野 良雄 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱 化成株式会社黒崎工場内
		(72)発明者	松本 充史 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱 化成株式会社黒崎工場内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 薬品賦活活性炭の製造方法

(57)【要約】

【目的】 気相でのガソリン、有機溶剤等の吸着性能に優れた薬品賦活活性炭を収率よく製造する。

【構成】 木質系原料に薬品賦活剤を常温～200℃の温度で含浸混練し、次いでこれを必要に応じて造粒した後、500～700℃の温度まで加熱焼成し、活性炭を製造する方法において、200～400℃の温度における焼成時の雰囲気ガス中の酸素濃度を5vol%以上とし、且つ、400℃を超える温度における焼成時の雰囲気中の酸素濃度を5vol%未満に調整することを特徴とする薬品賦活活性炭の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 木質系原料に薬品賦活剤を含浸混練し、ついでこれを必要に応じて造粒した後、500～700℃の温度まで加熱焼成し、活性炭を製造する方法において、200～400℃の温度における焼成時の雰囲気ガス中の酸素濃度を5vol%以上とし、且つ、400℃を超える温度における焼成時の雰囲気中の酸素濃度を5vol%未満に調整することを特徴とする薬品賦活活性炭の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は薬品賦活活性炭の製造方法に関するものであり、詳しくは、気相でのガソリン、有機溶剤等の吸着性能に優れた薬品賦活活性炭の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】自動車のキャブレーター部、あるいはガソリンタンクから大気中にガソリンが蒸散するのを防止するために、従来より活性炭を用いたガソリン蒸散捕集装置（キャニスター）が自動車に搭載されている。また、有機溶剤使用時、使用者の有機溶剤による中毒を防止するために、従来より活性炭を用いた防毒マスクが用いられている。更に、近年では工場や研究設備から発生する悪臭を除去するために活性炭を充填した脱臭設備の設置が増加している。これらの設備をよりコンパクトなものとするためにガソリン、有機溶剤等の蒸気捕集性能の高い活性炭の製造が求められている。また、これらの設備では活性炭を再生使用するが、繰り返し再生すると活性炭の持つ吸着性能が低下してくる。この低下が起これにくい活性炭の製造が求められている。

【0003】従来、この様な目的で使用されている活性炭の製造方法としては、椰子殻或いは石炭等を原料とし、これらを炭化した後、水蒸気により賦活する方法又は椰子殻または木材等の木質を原料とし、これに塩化亜鉛または磷酸を含浸させ500～700℃まで加熱焼成し、洗浄、乾燥する薬品賦活法が知られている。しかしながら、これら活性炭においては、吸着設備の小型化のため、また、繰り返し脱着再生のため、より高い吸着性能が求められているが、従来技術による製造では必ずしも十分でないとされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑み、特定の径の細孔を発達させ、気相でのガソリン、有機溶剤等の吸着能を向上させた薬品賦活活性炭の製造方法を得るものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の目的を達成すべく種々検討を重ねた結果、加熱処理における酸素濃度を調節すると、得られる活性炭の細孔分布が改善され、その結果気相でのガソリン、有機溶剤等の吸着

性能が極めて向上することを見いだした。即ち、本発明の要旨は、木質系原料に薬品賦活剤を含浸混練し、ついでこれを必要に応じて造粒した後、500～700℃の温度まで加熱焼成し、活性炭を製造する方法において、焼成時200～400℃の温度範囲における焼成時の雰囲気ガス中の酸素濃度を5vol%以上とし、かつ400℃を超える温度における焼成時の雰囲気中の酸素濃度を5vol%未満に調整することを特徴とする薬品賦活活性炭の製造方法に存する。

10 【0006】以下、本発明の構成につき詳細に説明する。本発明において用いられる木質系原料は木屑、椰子殻等のセルロース質あるいは、粟、稗等の澱粉質であり、好ましくは粒度が5mm以下の物が用いられる。薬品賦活剤としては磷酸、塩化亜鉛、硫酸、塩化カルシウム、苛性ソーダ等、いわゆる薬品賦活法において使用される薬品が用いられる。たとえば、磷酸を用いる場合はオルト磷酸基準で40～85wt%の濃度のものが用いられ、木質原料との混合割合は乾燥固形物重量比で

20 【0007】薬品賦活剤と木質原料との混練は、通常ニーダーが用いられ、温度は通常、常温～200℃、時間は5分から8時間程度の範囲で行われる。造粒物を製造する場合には、混練の温度、時間を調整し、混練物の粘度をコントロールした後、成型が実施される。成型機としては、押し出し成型機或いは、プレス成型機等が使用され、50～100℃に加温しながら成型する方法、或いは混練物を常温まで冷却した後常温で成型する方法が用いられる。造粒物の形状は、押し出し成型では直径1～5mmφ程度のペレット状プレス成型では成型後破碎して1～5mm程度の破碎状となる。

30 【0008】この造粒物（又は破碎物）を最高温度500～700℃の温度まで昇温加熱し活性炭とされるが、昇温条件として200～400℃を第1段階の反応とし、400℃から最終温度までを第2段階として捕らえることができる。このとき、200～400℃、好ましくは250～350℃の第1段階を通過する際のガス雰囲気を実質的に酸素濃度5vol%以上、好ましくは10～25vol%のガス雰囲気に調整し、保持時間を通常1時間以上、好ましくは1時間30分～8時間とし、

40 【0009】更に詳しく本発明を説明すると、昇温過程における薬品賦活剤と木質との反応は木質のセルロース、リグニン等が薬品賦活剤により脱水分解されるので

あるが、400℃以上では木質の熱分解反応が顕著になり、木質特有のミクロ構造が破壊され、細孔の発達に阻害されると考えられる。このため、第1段階では400℃以下、5%以上の酸素雰囲気中で木質特有のミクロ構造を維持しつつ、脱水反応を促進させ、細孔構造を発達させるとともに、低温での縮重合反応をすすめ熱的に不活性化させる。

【0010】第2段階では、400を超えて700℃程度まで酸素濃度5%未満で揮発分の脱離、焼き締めを実施するが、第1段階で十分な脱水反応、縮重合反応をすすめることにより、急激な熱分解反応が生じることが無く木質特有のミクロ構造を保持することが可能となる。酸素濃度が5%以上では製品の粉化等による製品収率の低下があり、不適である。

【0011】焼成方法自体は、常法によりトンネル炉、ロータリーキルン等を使用しうる。加熱焼成後、常法により焼成物を湯洗浄して薬品賦活剤を除去し、乾燥することにより本発明の活性炭が得られる。

【0012】

【実施例】次に、本発明の実施例を挙げて更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記述に制約されるものではない。尚、吸着性能の指標としては、n-ブタンの飽和有効吸着量を測定した。n-ブタンはガソリン蒸気成分の一つであり、n-ブタンの飽和有効吸着量はガソリン蒸気吸着性能の代表的な指標とされている。これらの測定法は下記の通りである。

【0013】(n-ブタンの飽和有効吸着量)

(1) 試料を150℃、3時間乾燥し、デシケータ中で放冷する。

(2) 内径15.4mmφのガラスカラムに、層高5.4cmで試料を充填する。

(3) カラムを密栓して重量を測定する。(Ag)

(4) 25℃の恒温水槽にセットし、n-ブタン(純度99.9%以上)を105.4ml/分の流速で15分間上向流で流通させる。

(5) カラムを取り外し秤量する。(Bg)

(6) 吸着後のカラムを再度装置にセットし、下降流で

25℃の乾燥空気を100ml/分の流速で20分間流通する。

(7) カラムを取り外し秤量する。(Cg)

(8) 以上の測定データより、飽和有効吸着量を計算する。

【0014】

【数1】

n-ブタン飽和有効吸着量 $[g/dl] = (B - C) \times (100 \div 10)$

10 n-ブタン飽和吸着量 $[g/dl] = (B - A) \times (100 \div 10)$

n-ブタン飽和残存吸着量 $[g/dl] = (C - A) \times (100 \div 10)$

【0015】実施例1

2.0mm以下の木屑乾燥品1.0kgと85wt%濃度の磷酸水溶液2.0kgをバッチ式ニーダーを使用し、室温で30分混練した。この混練物を直径2.5mmφのダイスを有するディスクベレッターにより、押し出し造粒し、長さ3~5mm程度のベレットとした。このベレットを外熱式のロータリーキルンで窒素と空気の混合ガスを通気して焼成を行うに当たり、酸素濃度を0%とし、100℃から250℃まで12℃/分で昇温後、酸素濃度を21%とし、250~350℃を2時間掛けて昇温し、この後、酸素濃度を4%にして12℃/分の速度で昇温し、550℃に到達後直ちに冷却した。この焼成品を常法に従って湯洗し、磷酸を除去した後乾燥した。得られた活性炭についてn-ブタン飽和有効吸着量の測定を実施し、〔表1〕に示す結果を得た。

【0016】実施例2~3

30 焼成条件が異なる以外は実施例1と同一条件で製造した物について、各物性の測定を実施し、〔表1〕に示す結果を得た。

【0017】比較例1~3

焼成条件が異なる以外は実施例1~3と同一条件で製造した物について、各物性の測定を実施し、〔表1〕に示す結果を得た。

【0018】

【表1】

〔表-1〕

	第1段階の 焼成条件			第2段階の 焼成条件		製品品位		
	酸素濃 度 [%]	保持時 間 [分]	保持温 度 [℃]	酸素濃 度 [%]	最高温 度 [℃]	高密度 [g/ml]	対原料 収率 [%]	n-Butane 飽和有効 吸着量 [g/dl]
実施例1	21	120	250	4	550	0.27	40	11.7
実施例2	21	120	350	4	550	0.28	39	12.4
実施例3	21	60	350	4	550	0.27	40	11.9
比較例1	0	120	350	0	550	0.29	39	8.7
比較例2	21	120	350	21	550	0.25	35	11.6

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、特定の細孔が発達するため、気相でのガソリン、有機溶剤等の吸着性能が極め

て向上し、気相でのガソリン、有機溶剤等の吸着用として高吸着性能の活性炭が収率よく得られる。